

PRODUCTION AND STUDIES OF ALUMINA BASED REFRACTORY GLASS

J.P. Coutures and G. Benezech
Ultra Refractory Laboratory, C.N.R.S.
B.P. 5, 66120 Odeillo-Fontromeu, France

and
Miss E. Antic
Rare-Earths Laboratory, C.N.R.S.
1, Place Aristide Briand, 92190 Meudon-Belevue, France

(Received April 15, 1975; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

The amorphous phase obtained by rapid quenching with a hammer-anvil device of solar furnace melted binary mixture $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$, was investigated by thermal analysis and optical methods. By this way the domain of this amorphous phase production is determined. It is concluded that the amorphous phase is indeed a glass exhibiting no short range order, which re-crystallizes circa 900°C in the two equilibrium phases $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and NdAlO_3 .

In placing itself in certain regions of the equilibrium diagram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln: lanthanum element), YAJIMA et col. (1), (2), have shown that with hyper-quenching, it was possible to obtain glasses. Hyper-quenching apparatuses used by these authors is of the hammer-anvil type, the product being melted by means of a plasma-arch blowpipe.

These glasses are susceptible of having certain advantage due to interesting optical properties of trivalent lanthanum ions and the relatively refractory character of these products. In the following, we are going to show, obtained results in the case of neodymium sesquioxide alumina glasses, obtained with rapid quenching the helium-melted products.

I. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ equilibrium diagram

The study of this system started at the laboratory, with thermal and radio-crystallographic analysis reveals a mixed acid with congruent fusion NdAlO_3 ($T_{\text{fusion}} = 2090^\circ\text{C}$) surrounded with two eutectics, Composition of

these eutectics are respectively in mole percent:

Nd_2O_3 20 – Al_2O_3 80

Solidification temperature: 1750°C

Nd_2O_3 78 – Al_2O_3 22

Solidification temperature: 1800°C

The perovskite NdAlO_3 has rhombohedral structure: $a = 5,283 \text{ \AA}$, $\alpha = 60^\circ 27'$ (space group $R\bar{3}C(3)$, (4), it becomes cubic at high temperature. In this perovskite, neodymium coordination number is 12 (3 oxygen at 2,387 \AA , 6 at 2,659 \AA and 3 at 2,935 \AA), Nd-O average distance being 2,660 \AA . It is also noted that on the liquid curve a peritectic point due to a composition with non-congruent fusion, the β -alumina of hexagonal structure (space group $P6_3/\text{mm}^3$). Parameter observed for a product with global composition 8 Al_2O_3 – Nd_2O_3 are $a = 5,544 \text{ \AA}$, $c = 21,943 \text{ \AA}$, $c/a = 3,958$.

On the other hand melted and rapidly cooled products ($\approx 500^\circ\text{C}/\text{sec}$) and this in the composition domain comprised between 0.65 and 0.90 Nd_2O_3 , a new phase of monoclinic structure (5) is obtained, isotope of compounds $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ revealing for $L = \text{Eu, Gd... Lu} + \text{Y}$ (6).

In another kind of idea, when these products are melted, an aptitude of these products for dissolving oxygen is noted, this dissolution being much more marked at the level of the eutectics. Cryoscopic abatement (ΔT between the beginning solidification temperature in argon and the solidification temperature in oxygen) being then maximum:

ΔT (eutectic $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Nd_2O_3) = 40°C

ΔT (eutectic NdAlO_3 – Nd_2O_3) = 50°C

This particularly marked oxygen action at the level of these two eutectics corresponds to the general exothermic character of the oxygen dissolution in pure and complexed liquid oxides.

II. Production of hyper-quenching products

The quenching is done with helium-melted product by means of a hammer-anvil type device developed in laboratory and already described (7). This device is associated with a 2 kW solar furnace with vertical axis. After having been subjected to shock the treated material may be separated into two parts:

- one part corresponds to the product, which remains between the hammer and the anvil. In general it has the form of a residual pellet of 2 to 3 mm diameter and 0.5 to 1 mm thick,
- the second part is in the form of very thin transparent films with thickness smaller than 50 μ . These films correspond to the liquid projected with very high speed (sensibly supersonic) around the shock and hyper-quenched zone.

Radio-crystallographic examination reveals a spectrum characteristic of an amorphous phase for products obtained in the form of thin plates. X spectra obtained from residual pellets are characteristic of an ill-crystallized phase (perovskite NdAlO_3) and an amorphous phase (presence of a diffraction bump for $6 < 2\theta < \text{about } 24^\circ$).

The so obtained glass properties have been studied by means of various techniques: radio-crystallography, micro-thermal-gravimetry, thermal analysis and differential calorimetric analysis and spectrophotometry.

The return to equilibrium (restoration of the crystalline state) has also been examined by proceeding diverse re-cooks.

III. Production domain of the vitreous phase

Quenching has been performed for different compositions, molar ratios $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ varying from 19 to 0.052, obtained principal results being gathered in Table 1. It appears at the examination of this table that in a composition domain comprised between $0.15 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 0.85 \text{ Al}_2\text{O}_3$ and $0.25 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 0.75 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($3 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3 < 5.6$), glasses with macroscopically exempt of crystallized phases are obtained.

Radio-crystallographic examination of the so obtained products, regardless they are in the crystalline or amorphous mixture and solid crystalline form reveals to be extremely interesting, especially for compositions comprised between $5.6 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3 < 19$. That is to say in the existence domain of the β -alumina composition. In fact, a very marked "disorientation" of this compound is noted, with the meaning that the most intense (8) reflections $00l$ (with $l = 2n$) have completely disappeared, as well as reflections $h0l$ (with $l = 2n$) without having parameters a and c affected. Mechanical treatments (crushing in corundum mortar) or heat treatments (re-cooked at 1800°C in air), reveal more easily reflections $h0l$ ($l = 2n$) than $00l$ ($l = 2n$).

IV. Study of the equilibrium restoration

This study has been conducted with differential thermal analysis (qualitative examination) and differential calorimetric analysis (quantitative examination).

Qualitative tests have been conducted by means of differential thermal micro-analyzer SETARAM (MAIZIERES System) operating in air. Measuring head is equipped with rhodium-platinum (10%) micro-crucibles containing about 10 mg of the product to be analyzed. Detecting thermocouples are made of rhodium-platinum 6% - rhodium-platinum 30%, average rising temperature speed being of $600^\circ\text{C}/\text{hour}$. As example, figure 1 shows a thermogram, obtained with 10 mg of glass with composition $0.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Nd}_2\text{O}_3$, revealing two exothermic effects due to successive re-crystallization of two equilibrium phases identified by radio-crystallography. That is how the first peak at 910°C corresponds to the β -alumina crystallization and the second peak to the crystallization of the perovskite.

Examination of x-ray spectrum of these re-cooked glasses in air at $1,300$ and $1,400^\circ\text{C}$ leads to interesting observations. In fact, it is noted that on the one hand the disappearance of rhombohedral deformation of the perovskite and on the other hand the disappearance of reflection rays $00l$ ($l = 2n$) of the β -alumina. Re-cooks in air at $1,700^\circ\text{C}$ (zirconium resistor furnace stabilized

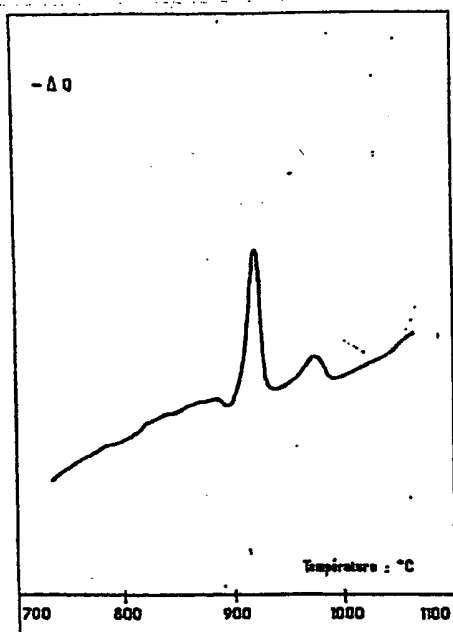


Fig. 1

Differential thermal micro-analysis curve of 10 mg of a glass $0.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Nd}_2\text{O}_3$.

with lime) do not allow us to confirm previous observations. Parameter of the observed cubic mesh NdAlO_3 is $a = 7.515 \text{ \AA}$.

In order to better precise the re-crystallization energy we have used an already described (9), (10) calorimetric set, operating in thermal analysis (differential calorimetric analysis).

Quantity of glass in use is 300 mg per tests, chosen temperature rising speed being $100^\circ\text{C}/\text{hour}$. Figure 2 shows different thermograms observed in the domain $\text{Al}_2\text{O}_3(1-x) \times \text{Nd}_2\text{O}_3$ with $0.125 < x < 0.350$ and established under identical operating conditions.

Performance of these glasses at re-cook have been gathered in Table I, wherein beginning re-crystallization temperatures are shown, as well as thermal effect in use and reduced to 100 g of the product. It is noted that the beginning re-crystallization

temperature for a given thermal effect varies with glass composition, and especially for the second thermal effect, (variation of about 66°C).

| Table I | | | | | | | | |
|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ | First thermal effect | | | | Second thermal effect | | | |
| | Begin. $^\circ\text{C}$ | End $^\circ\text{C}$ | Max. $^\circ\text{C}$ | $\Delta g/100g$ mixture Kcal. | Begin. $^\circ\text{C}$ | End $^\circ\text{C}$ | Max. $^\circ\text{C}$ | $\Delta g/100g$ mixture Kcal. |
| 7 | 907 | 932 | 916 | 1.8 | | | | |
| 5.66 | 899 | 939 | 915 | 3.2 | | | | |
| 4.71 | 898 | 935 | 912 | 2.5 | 978 | 1020 | ill-defined | 1.3 |
| 4 | 897 | 944 | 910 | 2.3 | 944 | 983 | --- | 1.0 |
| 3.44 | 897 | 9 | 911 | 1.6 | 920 | 956 | 934 | 1.9 |
| 3 | 897 | platen integrated into (2) | | | 913 | 949 | 918 | 3.3 |
| 2.63 | | | | | 912 | 938 | 918 | 4.1 |
| 2.33 | | | | | 912 | 960 | 918 | 3.7 |
| 2.07 | | | | | 912 | 980 | 919 | 3.4 |
| 1.85 | | | | | 900 | 936 | 920 | 1.5 |

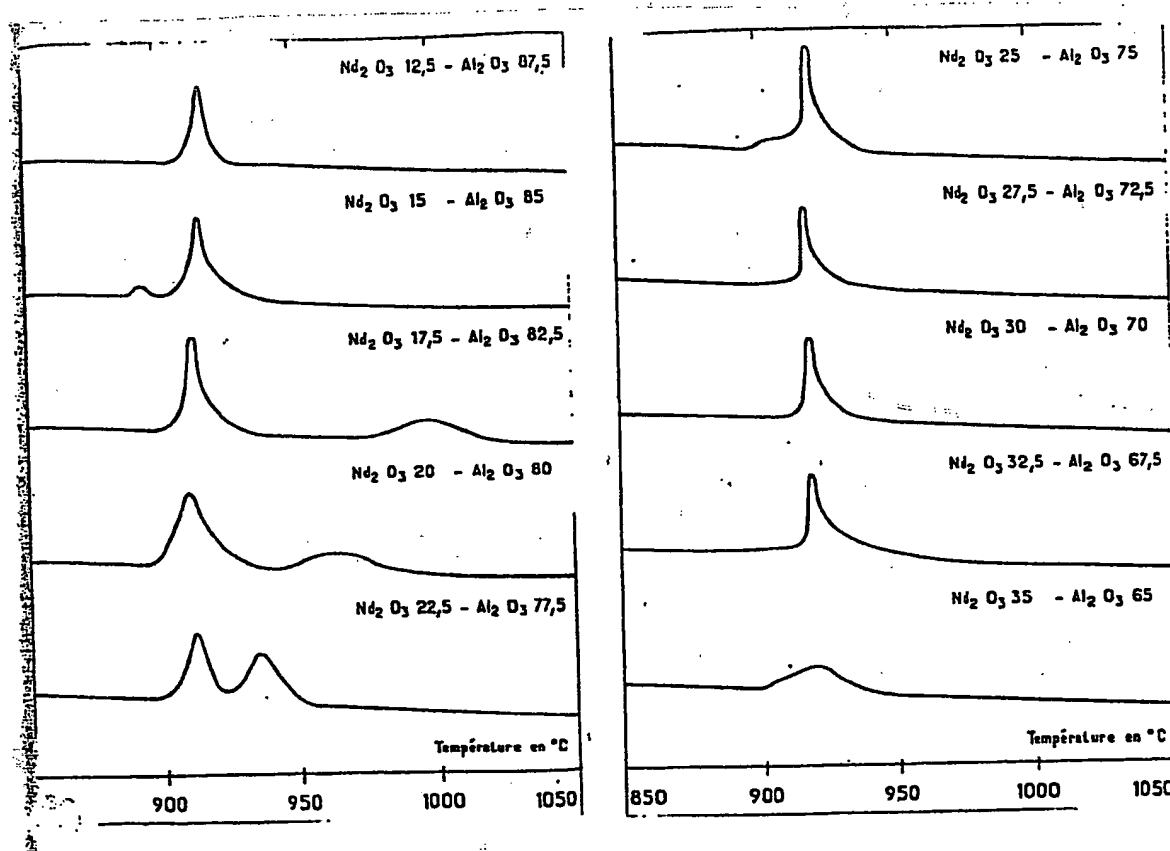


FIG. 2

Differential calorimetric analysis curves for neodymium sesquioxide alumina glasses of different compositions.

V. Optical properties of these glasses

Measurements have been conducted either in ambient (qualitative examination), or at the liquid helium temperature such to eliminate STARK components at the base level $\text{Nd}^{\text{IV}}(4\text{ I } 9/2)$. These studies allow one to obtain information on the ion Nd^{3+} punctual site. In the case of neodymium, as it was shown by CARO (11), the presence of a well isolated level $2\text{ P } 1/2$, which is not decomposed by the crystalline field, allows one to observe the number of possible sites for Nd^{3+} . Furthermore, transition position $4\text{ I } 9/2 \rightarrow 2\text{ P } 1/2$ provides information on the site symmetry as well as on the average distance Nd-O.

Detailed optical study of a composition ($x = 0.20 : 0.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Nd}_2\text{O}_3$) before and after crystallization has been recently published by certain of us (12). From obtained results (position in the nephelaxetic¹ scale of the transition energy $4\text{ I } 9/2 \rightarrow 2\text{ P } 1/2$) the average of neodymium coordination number has been estimated at 9. The position of absorption band maximum due to the transition $4\text{ I } 9/2 \rightarrow 2\text{ P } 1/2$ has also been examined at the liquid helium

¹ Translator could not find this word in the dictionary

temperature on glasses of variable composition. The purpose of these measurements was to examine the influence of the ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ on the coordination number of neodymium ion Nd^{IV} ion, Nd_2O_3 obtained results

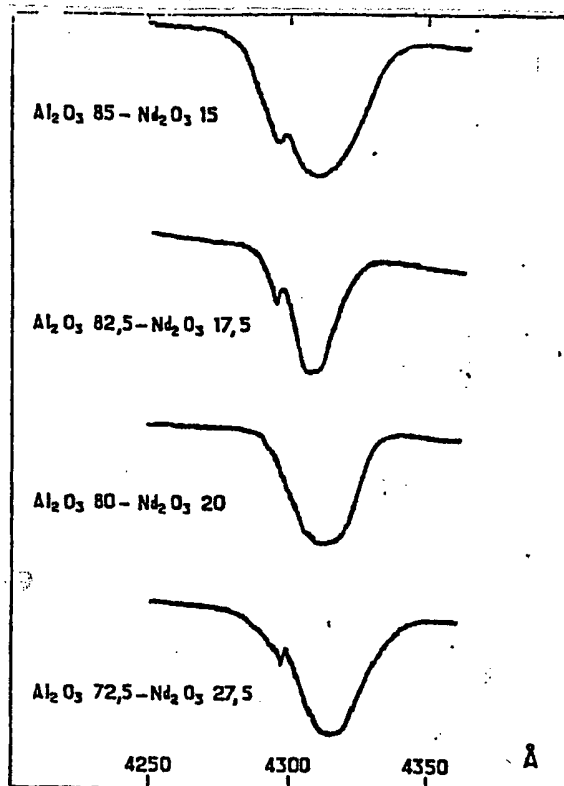


FIG. 3

4K optical absorption curves of different glasses

17.5), and shows that in all production domain of glasses, the neodymium has in average a coordination number of 9 (12). Study of the length, at half-height of the absorption band reveals that the latter is minimum at the eutectic composition, for which the ray due to NdAlO_3 also is not observed.

VI. Conclusion

Production of glasses in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ by hyper-quenching of the liquid implies the presence of this type of solid tetrahedral materials $(\text{AlO}_4)^{5-}$. One should notice that production of these glasses provides a certain support to the KOZAKE-VITCH hypothesis (14) on the existence of Al^{3+} tetrahedral coordination number in liquid Al_2O_3 , these covalent entities ought to exist more or less polymerized. Furthermore, the existence of a deep eutectic located between the $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ at neodymium and the perovskite NdAlO_3 retains

appear in figure 3 wherein absorption curves of different glasses in the region $4,250 \text{ \AA} - 4,350 \text{ \AA}$ are assembled. At the examination of these curves and for certain vitreous compositions, it is noted the presence of fine ray superposing to the absorption wide band. Its position (23273 cm^{-1} to 23282 cm^{-1}) indicates without ambiguity that it is due to the transition $^4 \text{I } 9/2 \rightarrow ^2 \text{P } 1/2$ of Nd^{IV} engaged into the perovskite NdAlO_3 (12). Spectra X performed on these glasses does not reveal any interference due to perovskite. The explanation may be found either in the crystallite size, or in the very small amount of crystallized phase. Examination with high definition electronic microscopy ($G = 5.10^5$) of re-crystallized glass (re-cooked $1000^\circ\text{C}/2$ hours) indicating an average size of crystallites in the order of 20 \AA (13) seems to confirm the first hypothesis and explains the low quality of obtained diffractograms.

With regard to the position of maximum absorption, it varies from 23173 cm^{-1} ($\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 65 - \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ } 35$) to 23212 cm^{-1} ($\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 82.5 - \text{Nd}_2\text{O}_3$

the attention. In fact, it is the composition, which allows one to obtain a glass free of micro-crystallites.

Therefore, it appears necessary to obtain structural information (viscosity, density) of these liquids in order to establish correlation properties between liquid and solid

With regard to the glass itself, it is noted that in addition to its thermal stability, its re-crystallization in two stages leading to the equilibrium phases (β - Al_2O_3 and NdAlO_3), the kinetics being in study with electronic microscopy and micro-diffraction seems to be very rapid.

Bibliography

1. S.Yajima, K.Okamura et T.Shishido, Chemistry Letters, 741 (1973).
2. S.Yajima, K.Okamura et T.Shishido, Chemistry Letters, 1327 (1973).
3. P.Alain et B.Pirou, Phys.Stat.Sol. (b), 43, 669 (1971).
4. M.Marezio, P.D.Dernier et J.P.Remeika, S.Solid.State Chem., 4, 11 (1972).
5. J.P.Coutures, E.Antic et P.Caro, (à paraître).
6. C.D.Brandle et H.Steinfink, Inorg.Chem. 8, 6, 1320 (1969).
7. J.Coutures, F.Sibieude, A.Rouanet, M.Foex, A.Revcolevschi et R.Collongues, Rev.Int.Htes Tempér.et Réfract., 4, 263 (1974).
8. R.S.Roth, Report 71-C-132 (1971), General Electric Technical Information Series.
9. M.Gaune-Escard et J.P.Bros, Symposium on Physico-Chemical Techniques et High Temperatures (1000-4000°K), 3-7 Sept.1973, Baden-bei-Wien, Autriche.
10. R.Berjoan, G.Benezech, J.P.Coutures et M.Foex, C.R.Acad.Sci. (à paraître).
11. P.Caro et J.Derouet, Bull.Soc.Chim.Fr. 1, 46, (1972).
12. J.P.Coutures, A.Rouanet, G.Benezech, E.Antic et P.Caro, C.R. Acad.Sci. (à paraître).
13. G.Schiffmacher, (Communication personnelle).
14. P.Kozakevitch, Rev.Int.Htes Tempér.et Réfract., 3, 243 (1966).

BEST AVAILABLE COPY

OBTENTION ET ETUDES DES VERRES REFRACTAIRES A BASE D'ALUMINE
ET DE SESQUIOXYDE DE NEODYME

J. P. Coutures et G. Benezech
Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S.
b.p.5, 66120 Odeillo-Fontromeu, France

et
Melle E. Antic
Laboratoire des Terres Rares, C.N.R.S.
1, Place Aristide Briand, 92190 Meudon-Bellevue, France

(Received April 15, 1975; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

The amorphous phase obtained by rapid quenching with an hammer-anvil device of solar furnace melted binary mixture $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nd}_2\text{O}_3$ was investigated by thermal analysis and optical methods. By this way the domain of this amorphous phase obtention is determined. It is concluded that the amorphous phase is indeed a glass exhibiting no short range order which recrystallizes circa 900°C in the two equilibrium phases $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ and NdAlO_3 .

En se plaçant dans certaines régions du diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln : élément lanthanidique), YAJIMA et col. (1), (2), ont montré que par hypertrempe, il était possible d'obtenir des verres. L'appareillage d'hypertrempe utilisé par ces auteurs est du type marteau-enclume, le produit étant fondu au moyen d'un chalumeau à plasma-arc.

Ces verres sont susceptibles de présenter un certain intérêt du fait des propriétés optiques intéressantes des ions lanthanidiques trivalents et du caractère relativement réfractaire de ces produits. Dans ce qui va suivre, nous allons présenter les résultats obtenus dans le cas des verres d'alumine à base de sesquioxyde de néodyme, obtenus par trempe très rapide de produits héliofondus.

I. Diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$

L'étude de ce système abordée au laboratoire, par analyse thermique et radiocristallographique fait apparaître un oxyde mixte à fusion congruente NdAlO_3 ($T_{\text{fusion}} = 2090^\circ\text{C}$) entouré de

deux eutectiques. Les compositions de ces eutectiques sont respectivement en mole % :

Nd_2O_3 20 - Al_2O_3 80 Température de solidification: 1750°C.

Nd_2O_3 78 - Al_2O_3 22 Température de solidification: 1800°C.

La perovskite NdAlO_3 est à structure rhomboédrique : $a = 5,283 \text{ \AA}$, $\alpha = 60,27^\circ$ (groupe d'espace $R\bar{3}C$ (3), (4)), elle devient cubique à haute température. Dans cette pérovskite, la coordonnée du néodyme est 12 (3 oxygènes à 2,387 Å, 6 à 2,659 Å et 3 à 2,935 Å), la distance moyenne Nd-O étant 2,660 Å. On note également sur la courbe liquidus un point péritectique du a un composé à fusion non congruente, la β alumine de structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/\text{mmc}$). Les paramètres observés pour un produit de composition globale $8 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ sont $a = 5,544 \text{ \AA}$, $c = 21,943 \text{ \AA}$, $c/a = 3,958$.

Par ailleurs sur des produits fondus et refroidis rapidement ($\sim 500^\circ\text{C}/\text{sec}$) et ce dans un domaine de composition compris entre 0,65 et 0,90 Nd_2O_3 , on obtient une nouvelle phase de structure monoclinique (5) isotype des composés $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ mis en évidence pour Ln = Eu, Gd... Lu + Y (6).

Dans un autre ordre d'idée, on note une aptitude de ces produits lorsqu'ils sont fondus, à dissoudre de l'oxygène, cette dissolution étant beaucoup plus marquée au niveau des eutectiques. L'abaissement cryoscopique (ΔT entre la température de début de solidification sous argon et la température de solidification sous oxygène) étant alors maximum :

ΔT (eutectique $\beta \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-NdAlO}_3$) = 40°C.

ΔT (eutectique $\text{NdAlO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$) = 50°C

Cette action de l'oxygène particulièrement marquée au niveau de ces deux eutectiques correspond au caractère généralement exothermique de la dissolution d'oxygène dans les oxydes liquides purs ou complexes.

II. Obtention de produits hypertrempe

La trempe est effectuée sur un produit héliofondu au moyen d'un dispositif du type marteau-enclume mis au point au laboratoire et déjà décrit (7). Cet appareil est associé à un four solaire de 2 kW à axe vertical. Après avoir été soumis au choc le matériau traité peut être séparé en deux parties :

- une partie correspond au produit qui est resté entre le marteau et l'enclume. Elle se présente en général sous la forme d'une pastille résiduelle de 2 à 3 mm de diamètre et 0,5 à 1 mm d'épaisseur.

- la seconde partie se présente sous la forme de très fines lamelles transparentes et d'épaisseur inférieure à 50 μ . Ces lamelles correspondent au liquide projeté à très grande vitesse (vraisemblablement supersonique) autour de la zone de choc et hypertrempe.

L'examen radiocristallographique fait apparaître un spectre caractéristique d'un corps amorphe pour les produits obtenus sous forme de minces plaquettes. Les spectres X obtenus à partir des pastilles résiduelles sont caractéristiques d'une phase mal cristallisée (pérovskite NdAlO_3) et d'une phase amorphe (présence d'une bosse de diffraction pour $6 < 2\theta < 24^\circ$ environ).

Les propriétés des verres ainsi obtenus ont été étudiées au moyen de diverses techniques : radiocristallographie, microthermogravimétrie, analyse thermique et analyse calorimétrique différentielles et spectrophotométrie.

Le retour à l'équilibre (restauration de l'état cristallin) a également été examiné en procédant à divers recuits.

III. Domaine d'obtention de la phase vitreuse

Des trempe ont été effectuées pour différentes compositions, les rapports molaires $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Nd}_2\text{O}_3}$ variant de 19 à 0,052, les principaux résultats obtenus étant rassemblés tableau 1. Il apparaît à l'examen de ce tableau que dans un domaine de composition compris entre $0,15 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 0,85 \text{ Al}_2\text{O}_3$ et $0,25 \text{ Nd}_2\text{O}_3 - 0,75 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($3 < \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Nd}_2\text{O}_3} < 5,6$) on obtient des verres macroscopiquement exempts de phases cristallisées.

L'examen radiocristallographique des produits ainsi obtenus, qu'ils soient sous forme cristalline ou d'un mélange d'amorphe et de solide cristallin s'avère extrêmement intéressant, notamment en ce qui concerne les compositions comprises entre $5,6 < \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Nd}_2\text{O}_3} < 19$.

C'est à dire dans le domaine d'existence en composition de la β -alumine. En effet on note une "désorientation" très marquée de ce composé, en ce sens que les réflexions 00 ℓ (avec $\ell = 2n$) les plus intenses (8) ont totalement disparu, ainsi que les réflexions $h0\ell$ (avec $\ell = 2n$) sans que les paramètres a et c en trouvent affectés. Les traitements mécaniques (broyage en mortier de corindon) ou thermiques (recuits à 1800°C dans l'air), font apparaître plus facilement les réflexions $h0\ell$ ($\ell = 2n$) que 00 ℓ ($\ell = 2n$).

IV. Etude de la restauration de l'équilibre

Cette étude a été menée par analyse thermique différentielle (examen qualitatif) et analyse calorimétrique différentielle (examen quantitatif).

Les essais qualitatifs ont été effectués au moyen d'un microanalyseur thermique différentiel SETARAM (Système MAIZIERES) fonctionnant à l'air. La tête de mesure est équipée de microcreusets en platine rhodié (10 %) contenant environ 10 mg de produits à analyser. Les thermocouples détecteurs sont en platine rhodié 6 %-platine rhodié 30 %, la vitesse moyenne de montée en température étant de 600°C/heure. A titre d'exemple, la figure 1 représente un thermogramme, obtenu avec 10 mg de verre de composition $0,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,2 \text{ Nd}_2\text{O}_3$, faisant apparaître deux effets exothermiques dus à la recristallisation successive des deux phases d'équilibre identifiées par radiocristallographie. C'est ainsi que le premier pic à 910°C correspond à la cristallisation de la β -alumine et le second à la cristallisation de la pérovskite.

L'examen des spectres de rayons X de ces verres recuits à l'air à 1300 et 1400°C appelle des constatations intéressantes. En effet on note d'une part la disparition de la déformation rhomboédrique de la pérovskite et d'autre part la disparition des raies de réflexion 00 ℓ ($\ell = 2n$) de la β -alumine. Des recuits à l'air à 1700°C (four à résistor de zircone stabilisée à la chaux)

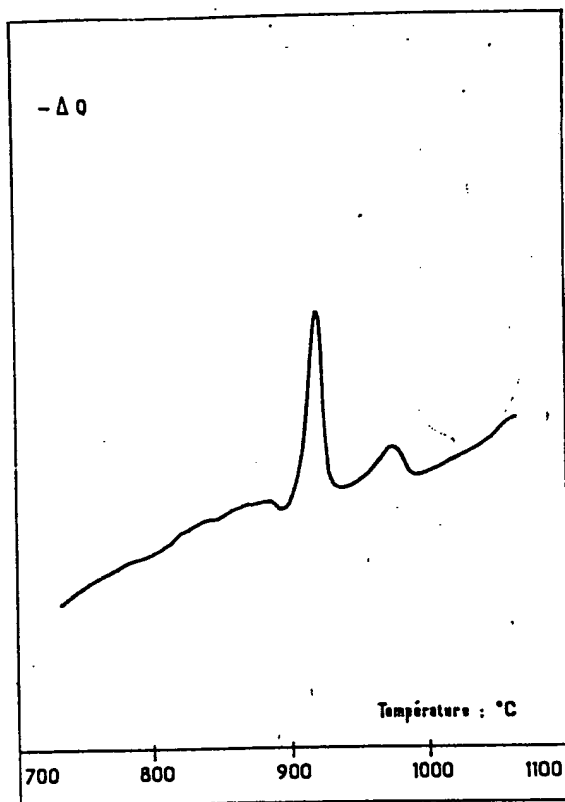


FIG. 1
Courbe de microanalyse
thermique différentielle de 10
mg d'un verre $0,8\text{Al}_2\text{O}_3-0,2\text{Nd}_2\text{O}_3$

que donné varie avec la composition du verre, et notamment pour le deuxième effet thermique, (variation de 66°C environ).

ne nous ont pas permis d'infirmes les constatations précédentes. Le paramètre de la maille cubique NdAlO_3 observé est $a = 7,515 \text{ \AA}$.

Afin de mieux préciser l'énergétique des recristallisations nous avons utilisé un ensemble calorimétrique déjà décrit (9), (10), opérant en analyse thermique (analyse calorimétrique différentielle). Les quantités de verre utilisées sont de 300 mg par essais, la vitesse de montée choisie étant de $100^\circ\text{C}/\text{heure}$. La figure 2 rassemble les différents thermogrammes observés dans le domaine $\text{Al}_2\text{O}_3(1-x) \text{ xNd}_2\text{O}_3$ avec $0,125 < x < 0,350$ et établis dans des conditions opératoires identiques. Les comportements de ces verres au recuit ont été rassemblés tableau I, où l'on a fait figurer les températures de début de recristallisation, ainsi que l'effet thermique mis en jeu et ramené à 100 g de produit. On notera que la température de début de recristallisation pour un effet thermi-

| Tableau I | | | | | | | | |
|--|---------------------------|-------------------------|--------------------------|--|---------------------------|-------------------------|--------------------------|--|
| Al_2O_3 Nd_2O_3 | Premier effet thermique | | | | Deuxième effet thermique | | | |
| | Début $^\circ\text{C}$ | Fin $^\circ\text{C}$ | Max. $^\circ\text{C}$ | $\Delta q/100\text{g}$ mélange Kcal. | Début $^\circ\text{C}$ | Fin $^\circ\text{C}$ | Max. $^\circ\text{C}$ | $\Delta q/100\text{g}$ mélange Kcal. |
| 7 | 907 | 932 | 916 | 1,8 | | | | |
| 5,66 | 899 | 939 | 915 | 3,2 | | | | |
| 4,71 | 898 | 935 | 912 | 2,5 | 978 | 1020 | mal défini | 1,3 |
| 4 | 897 | 944 | 910 | 2,3 | 944 | 983 | | 1,0 |
| 3,44 | 897 | 9 | 911 | 1,6 | 920 | 956 | 934 | 1,9 |
| 3 | 897 | | plateau intégré dans (2) | | 913 | 949 | 918 | 3,3 |
| 2,63 | | | | | 912 | 938 | 918 | 4,1 |
| 2,33 | | | | | 912 | 960 | 918 | 3,7 |
| 2,07 | | | | | 912 | 980 | 919 | 3,4 |
| 1,85 | | | | | 900 | 936 | 920 | 1,5 |

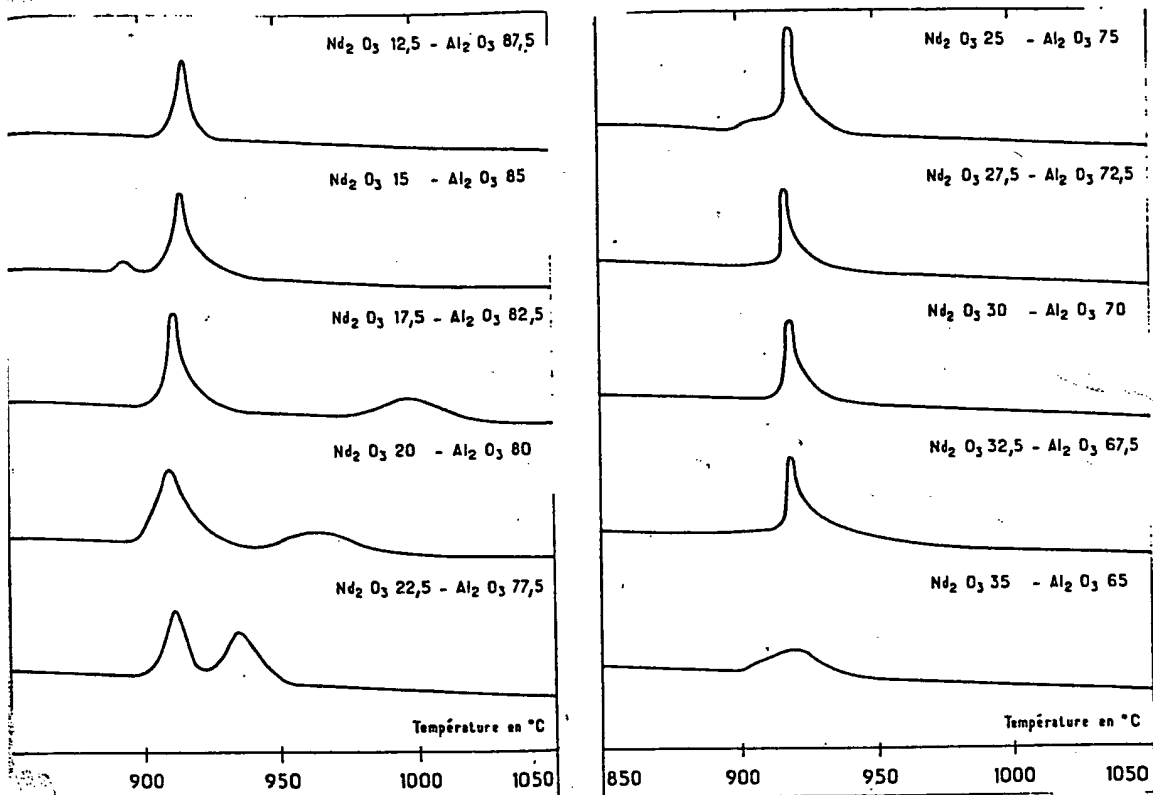


FIG. 2

Courbes d'analyse calorimétrique différentielle pour des verres d'alumine sesquioxyde de néodyme de différentes compositions.

V. Propriétés optiques de ces verres

Les mesures ont été effectuées soit à l'ambiante (examen qualitatif), soit à la température de l'hélium liquide de façon à éliminer les composantes STARK du niveau de base $\text{Nd}^{\text{IV}}(4\text{I } 9/2)$. Ces études permettent d'obtenir des informations sur le site ponctuel de l'ion Nd^{3+} . Dans le cas du néodyme, comme l'a montré CARO (11), la présence d'un niveau bien isolé $2\text{P } 1/2$ qui n'est pas décomposé par le champ cristallin, permet d'observer le nombre de sites possibles pour Nd^{3+} . En outre la position de la transition $4\text{I } 9/2 \rightarrow 2\text{P } 1/2$ donne des informations sur la symétrie du site ainsi que sur la distance moyenne Nd-O.

L'étude optique détaillée d'une composition ($x = 0,20$: $0,8\text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,2\text{ Nd}_2\text{O}_3$) avant et après cristallisation a été publiée récemment par certains d'entre nous (12). A partir des résultats obtenus (position dans l'échelle néphélanxétique de l'énergie de la transition $4\text{I } 9/2 \rightarrow 2\text{P } 1/2$) la coordinence moyenne du néodyme a été estimée égale à 9. La position du maximum de la bande d'absorption due à la transition $4\text{I } 9/2 \rightarrow 2\text{P } 1/2$ a également été examinée à la température de l'hélium liquide sur des verres de composition variable. Le but de ces mesures était d'examiner l'influence du rapport $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Nd}_2\text{O}_3}$ sur la coordinence de l'ion néodyme.

Nd^{IV}, les résultats obtenus Nd₂O₃ apparaissent figure 3, où l'on a rassemblé les courbes d'absorption de différents verres dans la région 4250 Å-4350 Å. On note à l'examen de ces courbes et

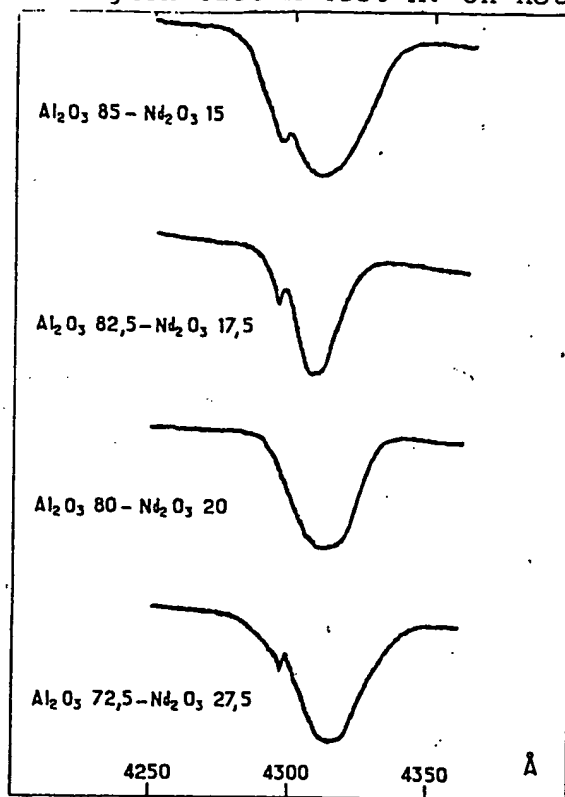


FIG. 3

Courbes d'absorption optique à 4K de différents verres

montre que dans tout le domaine d'obtention des verres le néodyme est en coordinence moyenne de 9 (12). L'étude de la longueur, à mi-hauteur des bandes d'absorption fait apparaître que cette dernière est minimum à la composition eutectique, pour laquelle également on n'observe pas la raie due à NdAlO₃.

VI. Conclusion

L'obtention des verres dans le système Al₂O₃-Nd₂O₃ par hyper-trempe du liquide implique la présence dans ce type de matériaux solide de tétraèdres (AlO₄)⁵⁻. On doit remarquer que l'obtention de ces verres donne un certain support à l'hypothèse de KOZAKE-VITCH (14) sur l'existence de Al³⁺ en coordinence tétraédrique dans Al₂O₃ liquide, ces entités covalentes devant exister plus ou moins polymérisées. En outre l'existence d'un eutectique profond situé entre la β Al₂O₃ au néodyme et la pérovskite NdAlO₃ retient l'attention. En effet c'est la composition qui permet d'obtenir un verre exempt de microcristallites.

Il apparaît donc nécessaire d'obtenir des informations structurales (viscosité, densité) sur ces liquides afin d'établir des corrélations de propriétés entre le liquide et le solide.

En ce qui concerne le verre proprement dit, on notera outre sa stabilité thermique, sa recristallisation en deux stades con-

pour certaines compositions vitreuses, la présence d'une raie fine se superposant à la bande large d'absorption. Sa position (23273 cm⁻¹ à 23282 cm⁻¹) indique sans ambiguïté qu'elle est due à la transition ⁴I_{9/2} + ²P_{1/2} de Nd^{IV} engagé dans la pérovskite NdAlO₃ (12). Les spectres X effectués sur ces verres ne font pas apparaître d'interférences dues à la pérovskite. L'explication peut en être trouvée soit dans la taille des cristallites, soit dans la très faible quantité de phase cristallisée. L'examen par microscopie électronique à haute résolution (G = 5 10⁵) du verre recristallisé (recuit 1000°C/2 heures) indiquant une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 20 Å (13) semble confirmer la première hypothèse et explique le peu de qualité des diffractogrammes obtenus.

En ce qui concerne la position du maximum d'absorption elle varie de 23173 cm⁻¹ (Al₂O₃ 65 - Nd₂O₃ 35) à 23212 cm⁻¹ (Al₂O₃ 82,5 - Nd₂O₃ 17,5), et

sant aux phases d'équilibre ($8\text{Al}_2\text{O}_3$ et NdAlO_3), la cinétique en cours d'étude par microscopie et microdiffraction électronique semblant très rapide

Références

1. S.Yajima, K.Okamura et T.Shishido, Chemistry Letters, 741 (1973).
2. S.Yajima, K.Okamura et T.Shishido, Chemistry Letters, 1327 (1973).
3. P.Alain et B.Piriou, Phys.Stat.Sol. (b), 43, 669 (1971).
4. M.Marezio, P.D.Dernier et J.P.Remeika, S.Solid.State Chem., 4, 11 (1972).
5. J.P.Coutures, E.Antic et P.Caro, (à paraître).
6. C.D.Brandle et H.Steinfink, Inorg.Chem. 8, 6, 1320 (1969).
7. J.Coutures, F.Sibieude, A.Rouanet, M.Foex, A.Revcolevschi et R.Collongues, Rev.Int.Htes Tempér.et Réfract., 4, 263 (1974).
8. R.S.Roth, Report 71-C-132 (1971), General Electric Technical Information Series.
9. M.Gaune-Escard et J.P.Bros, Symposium on Physico-Chemical Techniques et High Temperatures (1000-4000°K), 3-7 Sept.1973, Baden-bei-Wien, Autriche.
10. R.Berjoan, G.Benezech, J.P.Coutures et M.Foex, C.R.Acad.Sci. (à paraître).
11. P.Caro et J.Derouet, Bull.Soc.Chim.Fr. 1, 46, (1972).
12. J.P.Coutures, A.Rouanet, G.Benezech, E.Antic et P.Caro, C.R. Acad.Sci. (à paraître).
13. G.Schiffmacher, (Communication personnelle).
14. P.Kozakevitch, Rev.Int.Htes Tempér.et Réfract., 3, 243 (1966).

BEST AVAILABLE COPY